Diss. Göttingen 1925.

R. Mentzel

Stereoisomerie und Umwandlungen bei β-substituierten Dekalinen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Rudolf Mentzel

aus Bremen.

Göttingen 1925.

Druck der Göttinger Handelsdruckerei.

Referent: Herr Prof. Windaus.
Tag der mündl. Prüfung: 4. März 1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Friedrich Wiebke

zum Gedenken an gemeinsame Arbeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im Göttinger Universitätslaboratorium in der Zeit von Mai 1923 bis Januar 1925 ausgeführt. und zwar auf Veranlassung und in stetiger Fühlungnahme mit Herrn Dr. W. Hückel. Ich darf meinem verehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen für sein reges Interesse und seine vielfachen Anregungen.

Theoretischer Teil.

Die von Sachse[1]) begründete und von Mohr[2]) gestützte und erweiterte Hypothese faßt den Kohlenstoffring des Cyclohexans als ein spannungsfreies, räumliches Gebilde auf und tritt damit in Gegensatz zu den älteren Anschauungen von Baeyers[3]), der im Sechsring eine ebene Lagerung der Kohlenstoffatome mit geringer Spannung annimmt. Die Annahme räumlicher Lagerung der Kohlenstoffatome hat sich bei Bredt[4]) und Meerwein[5]) bewährt, und die früheren Einwände gegen die Brauchbarkeit der Sachse'schen Theorie dürften durch die Ausführungen Mohrs über die leichte Verwandelbarkeit der verschiedenen, am Modell konstruierbaren, Formen des Cyclohexans als nicht mehr stichhaltig gelten. Legt man diese räumlichen Cyclohexanmodelle der Betrachtung bicyclischer Ringsysteme zu Grunde, so hat man, wie Mohr[6]) ausgeführt hat, zwei stereoisomere Formen des Dekahydronaphtalins (= Dekalin) zu erwarten. Der Beweis, daß hier cis-trans-Isomerie, bedingt durch die Stellung der beiden Ringe zueinander, vorliegt, ist kürzlich in einer von Hückel[7]) veröffentlichten Arbeit erbracht worden. Da die Moleküle des cis- wie des trans-Dekalins symmetrisch gebaut sind, können sie nur in einer einzigen Form auftreten; dagegen müssen bei ihren Monosubstitutionsderivaten, den drei ungleichwertigen, asymmetrischen Kohlenstoffatomen entsprechend, 8 optisch aktive, bezw. 4 Racemformen existieren.

---

[1]) B. 23, 1365 (1890). [2]) J. pr. 98, 315 (1918).

[3]) B. 18, 2279 (1885).

[4]) Studie über die räumliche Konfiguration des Camphers und seiner wichtigen Derivate. Wüllner-Festschrift 1905.

[5]) J. pr. 104, 161 (1922). [6]) J. pr. 98, 321/23 (1918).

[7]) A. 441, 3–8 (1925).

Diese müssen alle darstellbar sein, da hier nicht, wie beim Borneol und Isoborneol, zwei Isomere wegen zu starker Verzerrung der Molekülmodelle in Fortfall kommen. Meine Aufgabe in der vorliegenden Arbeit war zunächst die, in der Reihe der β-substituierten Dekaline, und zwar bei den Alkoholen und Aminen, nach den vier oben genannten Isomeren zu suchen und ihre Bildungsbedingungen zu studieren.

Von den β-Dekalolen waren bislang bekannt ein Präparat von Ipatiew[1]), der dieses durch Hydrierung von β-Naphtol im Druckrohr bei 225°, 191 Atmosphären Druck und Anwesenheit von Nickeloxyd als Katalysator erhalten hatte. Es zeigte einen Smp. von 99—100° und konnte später von Mascarelli und Recusani[2]) in zwei Komponenten zerlegt werden, für die Schmelzpunkte von 75° und 103° angegeben werden. Diese Verbindungen wurden damals als isomer im Sinne der cis-trans-Isomerie der Hydroxylgruppen angesprochen. Leroux[3]) hatte schon früher durch Hydrieren von β-Naphtol nach dem Verfahren von Sabatier ein Dekalol vom Smp. 75° erhalten. Durch oxydativen Abbau sind von Hückel die beiden Dekalole, von Smp. 75° und 105°, als isomer im Sinne der cis-trans-Isomerie der beiden Ringe erkannt worden; und zwar muß hierbei dem Dekalol 105 das Ringsystem des cis-Dekalins, dem Dekalol 75 das des trans-Dekalins zu Grunde liegen. Die Technik stellt nach dem Schroeterschen Verfahren im Autoclaven bei 10—15 Atm. Druck, circa 170° und Anwendung von Nickelkatalysator ein flüssiges Dekalolgemisch her, das dem Ipatiew'schen Produkt ähnlich ist und aus dem Dekalol 105 auskristallisiert. In vereinzelten Fällen gelingt es, bei noch nicht aufgeklärten Versuchsbedingungen, trans-Dekalol 75 als hauptsächliches Reaktionsprodukt zu erhalten. Die flüssig gebliebenen Anteile des techn. Dekalolgemisches

[1]) B 40, 1288 (1907). [2]) Atti R. Accad. d. Lincei, Roma 5 20 223 (1911). [3]) A. d. ch. XXI. 488 (1910).

müssen, außer den bisher erwähnten Alkoholen, noch isomere Beimengungen enthalten, da das Eutektikum der Mischung von Dekalol 75 und 105 etwa bei 58° liegt und fest ist.

Die Möglichkeit, zu den fehlenden zwei isomeren Dekalolen zu gelangen, war gegeben durch die Variation der Hydrierungsbedingungen von β-Naphtol und β-Tetralol bezw. seinen Derivaten, und zweitens durch Variation der Reduktionsbedingungen der den Alkoholen entsprechenden Ketone. Im Gegensatz zum technischen Verfahren, das Präparate von verschiedener, nicht kontrollierbarer Zusammensetzung gibt, liefert die katalytische Hydrierung nach der von Skita[1]) angegebenen Methode mittels colloidalen Platins reproduzierbare Resultate. Die Hydrierung von β-Naphtol und ar. β-Tetralol ergab bei wechselnden Versuchsbedingungen bei 40—50° etwa $^1/_3$ Dakalin und $^2/_3$ eines isomeren Gemisches von Dekalolen. Ac. Tetralol lieferte bei gleichen Bedingungen $^2/_3$ Dekalin und nur $^1/_3$ Dekalol. Bei Zimmertemperatur ergab die Hydrierung, ähnlich wie beim β-Naphtol und ar. β-Tetralol, $^1/_3$ Dekalin und $^2/_3$ Dekalol. Aus den Dichten des gereinigten Dekalins berechnet sich seine ungefähre Zusammensetzung auf etwa 23—28% trans-, und 77—72% cis-Dekalin. Ar. Tetralol wurde in neutraler, Naphtol und ac. Tetralol in essigsaurer Lösung hydriert. Der Zusatz von Säure scheint in diesem Falle also nur von geringer Bedeutung für die Bildung der trans-Form zu sein. Aus dem erhaltenen Dekalolgemisch kristallisierte im Verlaufe einiger Zeit bis zu 50% Dekalol 105 aus. Die Trennnung der flüssig gebliebenen Anteile wurde über die sauren Phtalsäureester erreicht. Das cis-Dekalol 105 gibt keinen Ester, dagegen konnten die gebildeten kristallinen Anteile in zwei Fraktionen zerlegt werden, die nach der Verseifung einmal den bekannten trans-Alkohol 75 und zweitens ein flüssiges Dekalol vom

[1]) B. 45, 3595 (1912).

Schmelzpunkt 9° ergaben. Letzteres wurde durch sein Urethan charakterisiert. Es gehört, wie weiter unten gezeigt wird, der cis-Reihe an. Es entsteht also von β-Naphtol und Tetralol in erster Linie cis-Dekalol 105, in zweiter Linie cis-Dekalol 9 und in geringer Menge trans-Dekalol 75. Die Anwesenheit eines zweiten trans-Dekalols konnte nicht nachgewiesen werden.

Um über den Reaktionsverlauf der Hydrierung näheren Aufschluß zu erhalten, wurde eine Hydrierung von β-Naphtol nach Aufnahme von etwa 3,5 Mol. Wasserstoff unterbrochen. Die Analyse des Hydrierungsproduktes ergab neben Dekalin, Dekalol und Spuren von ac. Tetralon, in der Hauptsache ar. Tetralol. Damit ist gezeigt, daß unter den eingehaltenen Bedingungen die Hydrierung von β-Naphtol über das ar. Tetralol führt, ein Umstand, der deswegen großes Interesse besitzt, weil die alkalische Reduktion von β-Naphtol zum ac. Tetralol führt, und ebenso die Technik überwiegend ac. Tetralol bei den Hydrierungen erhält. So gewinnt die Annahme für die symmetrische Struktur des Naphthalinkerns[1]) auch für Derivate eine neue Stütze und den unsymmetrischen Formeln ist damit der Boden entzogen. In der gleichen Weise wie das nach Skita erhaltene Gemisch isomerer Dekalole, wurde auch das technische Produkt untersucht; doch konnte daraus in reiner Form nur das kristallisierte Phtalat des Dekalols 75 erhalten werden.

Die Hydrierung von ar. Tetralol nach Willstätter lieferte praktisch reines cis-Dekalol 105. Isomere und Kohlenwasserstoffe wurden in nennenswerter Menge nicht erhalten. Denselben Erfolg hatte die Hydrierung von ac. Tetralol. Weitere Hydrierungsversuche wurden nach Willstätter mit Derivaten des β-Naphtols und Tetralols angestellt. Der Gedanke lag nahe, durch Ersatz des Wasserstoffes in der Hydroxylgruppe, diese bei der Hydrierung in eine andere

[1]) s. Henrich 1921 S. 161.

Stellung dirigieren zu können und damit zu neuen Isomeren zu gelangen. Überraschenderweise wurde bei der Hydrierung von β-Naphtol-benzoat fast quantitativ Dekalin[1]) erhalten. Die Hydrierung von ar. Tetralol-benzoat ergab etwa 80% Dekalin neben 20% Dekalol. β-Naphtolmethylaether wurde nach Skita hydriert. Statt der berechneten 5 Mol. Wasserstoff wurden nur 2 Mol. aufgenommen. Das flüssige Hydrierungsprodukt erweist sich durch die Analyse als Tetralolmethylaether. Weitere Versuche in dieser Richtung wurden als wenig Erfolg versprechend eingestellt. Im allgemeinen wurde die Erfahrung gemacht, daß die katalytischen Reduktionen nach Skita etwa dreißig Mal schneller verliefen als die nach der Willstätter'schen Methode ausgeführten.

Von anderen Bildungsbedingungen der Dekalole war bisher folgendes bekannt. Leroux[2]) hatte bereits versucht durch Variation der Reduktionsbedingungen seines trans-Dekalons zu isomeren Alkoholen zu gelangen, hatte aber sowohl in alkalischer Lösung, wie in saurer, mit Zink und Salzsäure, nur das bereits bekannte Dekalol 75 zurückerhalten. Ebenso bekam Leroux[3]) aus trans-Oktalin und Ameisensäure nur trans-Dekalol 75. Hückel[4]) erhielt bei der Reduktion von trans-Dekalon nach Clemmensen zu Dekalin als Nebenprodukt trans-Dekalol 75. In der cis-Reihe erhielt Hückel[5]) bei der alkalischen Reduktion von Dekalon in der Hauptmenge cis-Dekalon 105 zurück, daneben aber noch eine ölige, riechende Beimengung. Dieser letzte Versuch wurde mit größeren Mengen wiederholt und dabei die Vermutung bestätigt gefunden, daß die öligen Anteile ein zweites isomeres cis-Dekalol enthielten. Sie wurden in die Uretane überführt, und aus diesen zwei Fraktionen erhalten, von denen die eine identisch mit dem

[1]) Vergl. Rosenmund u. Zetzsche über die Hydrierung von Benzoesäurebenzylester bei erh. Temp. B. 54. 2039 (1921).

[2]) l. c. S. 528. [3]) l. c. 475. [4]) A. 441, 47 (1925).

[5]) A. 441, 15 (1925).

Urethan des Dekalols 105 war, die andere mit dem Urethan des Dekalols 9 identifiziert werden konnte. Damit ist gezeigt, daß der von Naphtol oder Tetralol erhaltene Alkohol vom Smp. 9° der cis-Reihe angehört. Durch katalytische Hydrierung von cis-Dekalon hatte Hückel[1]) nur cis-Dekalol 105 zurückerhalten, dagegen lieferte die katalytische Reduktion von trans-Dekalon ein isomeres Gemisch von zwei Dekalolen, die über die sauren Phtalester voneinander getrennt werden konnten. Der so erhaltene zweite trans-Alkohol schmilzt bei 47°. Er wurde durch sein Urethan charakterisiert.

Diese Erfahrung auf die Bildungsweise der Amine zu übertragen lag nahe, und man mußte so durch Variation der Reduktionsbedingungen der Oxime zu den stereoisomeren Dekalylaminen gelangen können. Von diesen war bislang nur ein trans-Amin von Leroux[2]) bekannt, für dessen Acetylverbindung er den Schmelzpunkt 173° angibt. Als Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen kann folgendes festgestellt werden:

1. Durch katalytische Hydrierung von cis-Dekalonoxim erhält man ein einheitliches Amin, dessen Benzoylverbindung bei 202° schmilzt.

2. Bei der alkalischen Reduktion bekommt man zwei isomere Amine, die hauptsächlich die bekannte Benzoylverbindung 202 neben geringeren Mengen einer zweiten vom Smp. 218° liefern.

3. Die katalytische Reduktion von trans-Dekalonoxim liefert ebenfalls ein Gemisch zweier Amine. Die vornehmlich daraus erhaltene Benzoylverbindung schmilzt bei 174°, die zweite bei 212°.

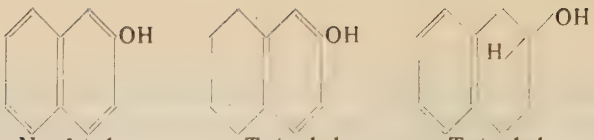
4. Bei der alkalischen Reduktion wurden die Angaben von Leroux bestätigt gefunden und nur ein Amin erhalten. Benzoylverbindung 174°.

Von den Derivaten, die zur Charakterisierung der

[1]) l. c. 15. [2]) l. c. 533.

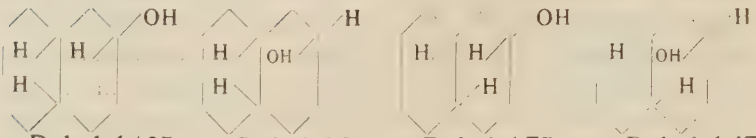
Amine dienen sollten, wurden zunächst die Acetylverbindungen dargestellt. Da es jedoch nicht gelang, diese aus einem isomeren Gemisch rein herauszubringen, wurden später die Benzoylverbindungen vorgezogen. Bei dem Versuch, festzustellen, welche Benzoylverbindungen den Acetylverbindungen entsprächen, wurden unerwartete Umlagerungen beobachtet. Es zeigte sich, daß die Benzoylverbindung 202, sowohl als die vom Smp. 218° einheitlich nach der Verseifung mit HCl zu einer Acetylverbindung vom Smp. 154° führten, während diese umgekehrt nur wieder zur Benzoylverbindung 202 zurückführte. In der trans-Reihe führte die Benzoylverbindung 174 zur Acetylverbindung 130°, während bei nicht erfolgter Umlagerung die Leroux-sche vom Smp. 173° erwartet werden mußte. Durch Verkochen des aus der Benzoylverbindung 202 regenerierten Amins mit salpetriger Säure wurde Dekalol 105 erhalten. In der nachfolgenden Zusammenstellung ist leicht ein bestimmtes System im Verhalten der cis- und trans-Derivate zu erkennen. Jedoch liegen die Verhältnisse komplizierter als sie Skita[1]) bei seinen Hydrierungen der Cyclohexanderivate gefunden hat.

[1]) B. 52, 1523 (1919). B. 53, 1792 (1920). B. 55, 144 (1922).



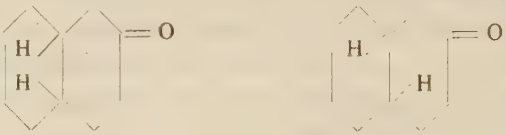
Naphtol ar. Tetralol ac. Tetralol

nach Skita hydriert

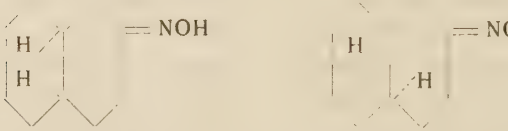


c. Dekalol 105	c. Dekalol 9	tr. Dekalol 75	tr. Dekalol 47
Urethan 134	Urethan 102	Urethan 165	Urethan 99
Phtalat —	Phtalat 153	Phtalat 180	Phtalat ölig

katalyt. rdz. alk. rdz. alk. rdz. Katalyt. rdz.

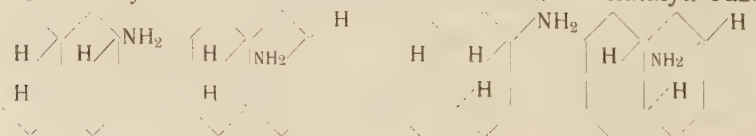


cis-Dekalon — 14 tr.-Dekalon + 6



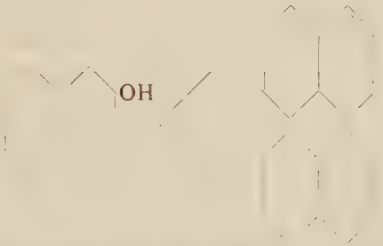
cis-Dekalonoxim ölig tr.-Dekalonoxim 76

katalyt. rdz. alk. rdz. alk. rdz. katalyt. rdz.



cis-Amin	cis-Amin	tr.-Amin	tr.-Amin
Benz. Vbg. 202	Benz. Vbg. 218	Benz. Vbg. 174	Benz. Vbg. 212
Acet. Vbg. 154	Acet. Vbg. —	Acet. Vbg. 173	Acet. Vbg. 130

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden die durch Wasserabspaltung aus dem cis- und trans-Dekalol gewonnenen Oktaline untersucht, und durch Hydrierung aus diesen die Dekaline dargestellt. Spaltet man aus Dekalol Wasser ab, so können zwei isomere Oktaline entstehen, welche die Doppelbindung in 1,2-Stellung oder in 2,3-Stellung enthalten.



Oktalin ist bisher von mehreren Forschern dargestellt worden. Ipatiew[1]) spaltete aus dem von ihm dargestellten Dekalolgemisch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid Wasser ab und konnte aus dem so gewonnenen Oktalin ein Dibromid herstellen, für das er einen Smp. von 169° angibt. Leroux[2]) erhielt durch Behandeln seines trans-Dekalols 75 mit Kaliumbisulfat ein Oktalin und aus diesem hauptsächlich ein Dibromid 85°. Deneben wurden geringe Mengen eines stereoisomeren, nicht stellungsisomeren, Dibromids vom Smp. 41° festgestellt. Borsche[3]) und Lange bekamen aus technischem Dekalin, über das Dekalylchlorid und Chlorwasserstoffabspaltung, ein Oktalin, das offensichtlich ein Gemisch war. Ferner erhielten sie aus Dekalol 105 über das Dekalylchlorid ein cis-Oktalin, das unter anderem ein Dibromid von Smp. 170° gab. Letzteres ist wohl mit dem von Ipatiew angegebenen identisch. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Zelinsky[4]) wird ein Oktalin erwähnt, dem nach den angegebenen Konstanten die cis-Form zugewiesen werden muß.

[1]) B. 43, 3386 (1910). [2]) l. c. S. 471 u. 74.
[3]) A. 434, 219ff. (1923). [4]) B. 57, 2062 (1924).

Die von mir dargestellten Präparate wurden analog der von Leroux angegebenen Methode hergestellt. Das so aus dem trans-Dekalol 75 gewonnene Oktalin wurde in Äther-Kohlensäureschnee sofort krystallin und zeigte den Smp. -24^0. Es ist demnach als einheitlich anzusprechen. Daß sich die Doppelbindung in 2,3-Stellung befindet, geht aus Versuchen von Leroux[1]) hervor, der aus dem trans-Oktalin über das Dibromid und Glycol eine Säure vom Smp. 167^0 erhielt, deren Struktur inzwischen als trans-Hexahydrophenylendiessigsäure sichergestellt worden ist. Das aus dem cis-Dekalol 105 hergestellte Oktalin wurde nicht fest. Ein Versuch, die hier vermuteten Isomeren über die Quecksilberacetatverbindungen, wie beim Δ_1 und Δ_2 Dihydronaphtalin, zu trennen, mißlang. Das Gemisch gab eine Additionsverbindung, die nicht krystallin wurde. Auch die Dibromide konnten nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden. Der oxydative Abbau des cis-Oktalins lieferte eine Säure vom Smp. $159-161^0$, die durch Mischschmelzpunkt als cis-Hexahydrophenylendiessigsäure erkannt wurde. Daneben wurde in geringerer Ausbeute eine ölige Säure erhalten, die der ebenfalls bekannten, und bei Anwesenheit von Verunreinigungen sehr leicht ölig bleibenden, cis-Cyclohexan-1-propion-2-carbonsäure entsprach. Bei Abschluß der vorliegenden Untersuchungen veröffentlichten Eisenlohr[2]) und Polenske eine Arbeit über die physikalischen Konstanten der stereoisomeren Dekaline und Oktaline. Die für ihre Präparate angegebenen Werte weichen zum Teil von den von mir festgestellten ab. Nach weiterem Vergleich der von anderen Autoren gemachten Angaben über die Konstanten der Oktaline, müssen die von Eisenlohr und Polenske angegebenen als ungenau betrachtet werden, zumal sie mit ganz geringen Mengen gearbeitet haben. Aus den reinen cis- und trans-Oktalinen wurde durch Hydrierung nach Willstätter die zugehörigen Dekaline

[1]) l. c. 506. [2]) B. 57, 1639 (1924).

erhalten. Auch hier wurden die Konstanten ermittelt, und in der trans-Reihe Abweichungen von den von Eisenlohr und Polenske angegebenen Werten festgestellt. Die von mir dargestellten Präparate hielten jede Probe auf Reinheit aus. Sie waren gegen Permanganat über eine Stunde beständig und zeigten mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung. In Ätherkohlensäure wurde trans-Dekalin augenblicklich, cis-Dekalin nach kurzer Zeit krystallin.

Experimenteller Teil.

Hydrierungen nach Skita.

Bereitung und Aufarbeitung des Katalysators.

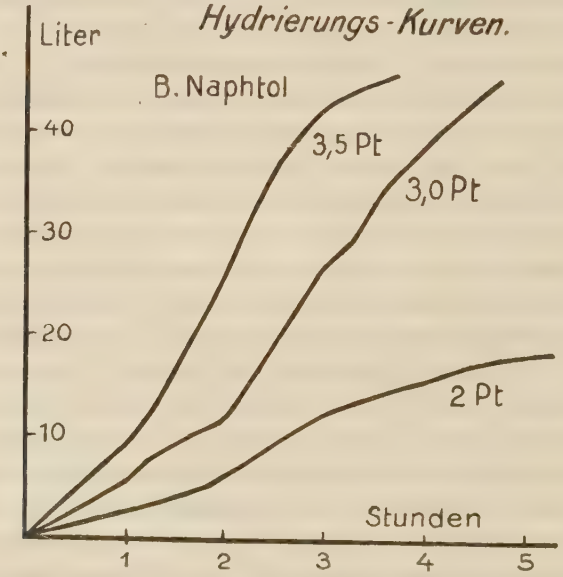
Als Katalysatorsubstanz bei den Skita-Hydrierungen wurde in allen Fällen folgender Ansatz benutzt:

1 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure in 50 ccm Wasser und 8 g Gummi arabicum in 50 ccm Wasser werden bei Zimmertemperatur zusammengegeben und mit 25 ccm einer 0,5%igen Hydrazinhydratlösung versetzt. Die Mischung wird eben bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0° wird mit 10% Sodalösung alkalisch gemacht, wozu etwa 13 ccm erforderlich sind, und darauf unter ständigem Rühren langsam erwärmt (pro Minute etwa 1°). Wenn nach einer Stunde Schwarzfärbung eingetreten ist, wird schneller zum Sieden erhitzt und noch 5 Minuten gekocht. Dieser Katalysator verträgt Zusatz von Eisessig bis zur gleichen Menge Colloidlösung und außerdem kleinere Portionen von konzentrierter Salzsäure. Um die Platinkonzentration zu erhöhen, wurde Platinchlorwasserstoffsäure zu dem Hydrierungsgemisch in wechselnden Mengen hinzugegeben, die in Folge der Keimwirkung der Colloidlösung durch den Wasserstoff zu colloidalem Platin reduziert wurde. Hydriert wurde mit der von Skita angegebenen Apparatur in Druck-

flaschen, die mit elektrischer Heizung versehen sind, bei 2 – 3 Atmosphären Überdruck. Nach Beendigung der Hydrierungen war der Katalysator meistens ausgeflockt, sonst konnte man ihn durch Erwärmen leicht zum Ausflocken bringen. Die aus den Hydrierungen zurückerhaltenen Platinmengen wurden ausgeglüht, gelöst und mit reinem Stangenzink ausgefällt. Das so gereinigte Platin konnte nach abermaliger Lösung wieder verwandt werden. Vergiftungserscheinungen am Katalysator, wie sie bei dem nach Willstätter bereiteten leicht auftreten, wurden nicht beobachtet.

Hydrierung des β-Naphtols.

Technisches β-Naphtol wurde einmal im Vakuum fraktioniert und in Portionen von je 50 g mit wechselnden Katalysatormengen zur Hydrierung angesetzt. Bei der Hy-



drierung von 50 g Naphtol zu Dekalol berechnen sich 5 Mol. Wasserstoff = 39 l. Anstatt dieser wurden etwa 45 l auf-

genommener Wasserstoff gemessen. Zur Lösung des Naphtols wurden gleiche Mengen Eisessig[1]) den colloidalen Platinlösungen zugesetzt. Erwärmt wurde in allen Fällen auf etwa 40—50°.

Die Hydrierung dauerte bei Zusatz von 3,5 g Platin etwa 3,5 Stunden. Bei geringerem Zusatz von Platin, unter sonst gleichen Bedingungen, verlangsamte sich die Hydrierungsgeschwindigkeit. Bei nur 2 g Platin ging die Hydrierung nicht zu Ende. Der Katalysator war nach 15 Stunden bei einer Wasserstoffaufnahme von 28 l ausgeflockt. Nach beendigter Hydrierung wurde der Flascheninhalt der Wasserdampfdestillation unterworfen. In der Vorlage erstarrte das Dekalol 105 nach einiger Zeit und konnte abgesogen werden. Die flüssig gebliebenen Anteile wurden nach dem Neutralisieren ausgeäthert, mit Pottasche getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Die Ausbeute betrug etwa $^1/_3$ Dekalin und $^2/_3$ eines isomeren Dekalolgemisches, dessen Aufarbeitung weiter unten beschriebeu wird. Bei einem weiteren Versuch mit 3 g Platin wurde die Hydrierung nach 3 Stunden, in denen 29 l Wasserstoff aufgenommen waren, abgebrochen, und das Reaktionsprodukt wie oben aufgearbeitet. Bei der Wasserdampfdestillation wurden in der Vorlage 7 g Dekalin, 12 g Dekalolgemisch neben Spuren von ac.-β-Tetralon (erkennbar[2]) an der Blaufärbung mit Alkali) nachgewiesen. Der Kolbenrückstand wurde alkalisch gemacht und mit Schwefelsäure angesäuert. Das sich ausscheidende Öl wurde ausgeäthert und ergab bei der Destillation im Vakuum eine Ausbeute von 17 g ar. Tetralol. Die Einzelergebnisse der verschiedenen Hydrierungen von β-Naphtol sind mit den Ergebnissen beim ar. und ac.-Tetralol in einer Übersicht zusammengestellt.

---

[1]) Bei allen Hydrierungen wurde stets reinster Merckscher Eisessig verwandt.

[2]) B. 54. 46 (1921).

Hydrierung von ar.-Tetralol.

Ar.-Tetralol wurde in neutraler Lösung bei 40 – 50 ° nach Skita hydriert. Gearbeitet wurde mit 4,5 g Platin. Davon 2 g als Colloid und 2,5 g als zugesetzte Platinchlorwasserstoffsäure. Statt der für 3 Mol. berechneten Wasserstoffmenge von 22,5 l wurden 28 – 32 l Wasserstoff gemessen. Das Reaktionsprodukt bestand wie beim β-Naphtol aus $^1/_3$ Dekalin und $^2/_3$ Dekalolgemisch. Die Hydrierungsgeschwindigkeit war etwa gleich der in saurer Lösung vorgenommenen Naphtolhydrierung mit 3,5 g Platin.

Hydrierung von ac.-Tetralol.

Ac.-Tetralol wurde unter Zusatz von gleichen Mengen Eisessig und Platincolloidlösung nach Skita hydriert. Die angewandten Platinmengen betrugen $3 – 3^1/_2$ g auf 50 g Substanz. Bei einer Hydrierungstemperatur von 40 – 50 ° bestand das Reaktionsprodukt aus etwa $^2/_3$ Dekalin und $^1/_3$ Dekalolgemisch. Bei Zimmertemperatur wurden dieselben Resultate erzielt, wie beim β-Naphtol und ar. Tetralol, doch war hier die Hydrierungsgeschwindigkeit entsprechend langsamer; die Gesamtdauer betrug 9 – 10 Stunden.

Stoff	Hydr. Dauer	Gramm subst.	Gramm Platin	Temp.	aufgen. Lit. H_2	Dekalin	Dekalol	Lös.-Mittel
β-Naphtol	3,5	50	3,5	40/50°	46,2	18	28	50% Eisessig
do.	4,7	50	3,0	40/50°	44,7	19	26,5	do.
do.	15	50	2,0	40/50°	28	–	–	do.
do.	4,2	50	3,0	40/50°	45	17,5	27	do.
do.	4,0	50	3,0	40/50°	45,6	18,5	26	do.
ar.-Tetralol	3	50	4,5	40/50°	25	17	27	neutral
do.	3,2	50	4,5	40/50°	28,5	16,5	28	do.
do.	3,3	50	4,5	40/50°	31,0	17,2	28	do.
do.	2,9	50	4,5	40/50°	32,0	17	29	do.
ac.-Tetralol.	3	50	3,5	40/50°	31	31	12	Eisessig 50%
do.	10	50	3,0	16°	28	19	27	do.
do.	9	50	3,5	18°	26,5	18	27	do.

Aufarbeitung des bei der Hydrierung erhaltenen Dekalolgemisches.

Das aus den Hydrierungen von Naphtol und Tetralol erhaltene Isomeren-Gemisch von Dekalolen wurde nach Abtrennung des größtenteils auskristallisierenden cis-Dekalols 105° in die sauren Phtalester übergeführt: 30 g Dekalol wurden mit 30 g Phtalsäure-Anhydrid und 5 Tropfen Pyridin versetzt und im Ölbad 2 Stunden auf 135—140° erhitzt. Bei Temperaturen von 110—120°, die für die Darstellung von Phtalestersäuren (z. B. des Menthols) angegeben werden, blieb die Umsetzung unvollständig. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde heiß in eine Porzellanschale gegossen, wo es im Verlauf von 24 Stunden zum größten Teil kristallinisch erstarrte. Das Gemisch wurde dann mit hochsiedendem Petroläther ausgekocht. Hierbei gehen die beigemengten zäh-öligen Bestandteile in Lösung, während die kristallisierten Produkte zurückbleiben. Sie wurden in Benzol gelöst, wobei die gebildeten Phtalate in Lösung gehen, während die beigemengte Phtalsäure ungelöst zurückbleibt. Die so gereinigten Ester lassen sich durch weiteres, wiederholtes Umkristallisieren aus Aceton in zwei Fraktionen zerlegen, von denen die eine bei 153° schmilzt, die zweite bei 180°. Erstere, die die Hauptmenge ausmachte, ergab beim Verseifen mit 50%iger Natronlauge ein Öl, das nach der Vakuumdestillation bei 9° schmolz. Es wurde durch das Urethan als ein Dekalol charakterisiert. Das bei 180° schmelzende Phtalat ergab bei der Verseifung trans-Dekalol 75, aus dem es auch direkt bei der Behandlung mit Phtalsäureanhydrid erhalten werden konnte.

Phtalester 153

0,1231 g Subst. 0,0831 g H_2O, 0,3222 g CO_2
$C_{18}H_{22}O_4$ ber. 7,29% H_2 71,52% C
gef. 7,55% H_2 71,41% C

0,1374 g Subst. 0,0892 g H_2O, 0,3598 g CO_2
gef. 7,27% H_2 71,44% C

Phtalester 180

0,1007 g Subst. 0,0626 H_2O, 0,2627 CO_2

$C_{18}H_{22}O_4$ ber. 7,29% H_2 71,52% C

gef. 6,95% H_2 71,17% C

Aufarbeitung des bei der Hydrierung erhaltenen Dekalins.

Das bei den Hydrierungen von β-Naphtol, ar. Tetralol und ac. Tetralol erhaltene Dekalin wurde jedesmal gesondert aufgearbeitet. Das bei der Destillation des gesamten Hydrierungsproduktes erhaltene Dekalin war noch Dekalol-haltig. Es wurde einmal im Vakuum fraktioniert, dann noch zweimal über Natrium. Sdp. 85—86° bei 22 mm. Das so behandelte Dekalin wurde darauf mit reiner konzentrierter Schwefelsäure versetzt und solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die mehrmals erneuerte Schwefelsäure farblos blieb. Zur letzten Reinigung wurde das Dekalin dann noch einmal über Natrium im Vakuum destilliert. Die Dichtebestimmung ergab folgende Werte:

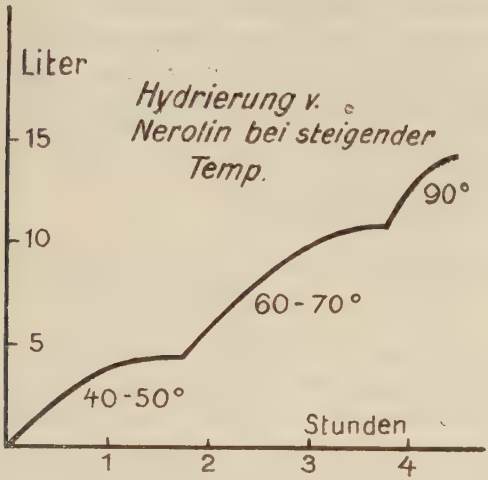
Dekalin	$d\,\frac{4}{20}$	$d\,\frac{4}{t}$
Aus β-Naphtol	0,8894	0,8834 (16°)
Aus ar. Tetralol	0,8880	0,8945 (13,5°)
Aus ac. Tetralol	0,8893	0,8953 (14°)

Daraus berechnet sich der Gehalt an trans-Dekalin beim Naphtol und ac. Tetralol zu 23%, beim ar. Tetralol, das in neutraler Lösung hydriert war, etwas höher, zu 28%.

Hydrierung von β-Naphtolmetyläther.

β-Naphtolmetyläther (= Nerolin) wurde zweimal im Vakuum fraktioniert und davon 43 g nach Skita hydriert, unter Verwendung von 1 g Platin-colloid (= 130 ccm Lösung), 2,5 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure in 50 ccm Wasser und 130 ccm Eisessig. Für die Hydrierung zu

Dekahydronaphtolmetyläther berechnen sich 5 Mol. Wasserstoff = 30,5 l, zur Tetrahydrostufe 2 Mol. Wasserstoff = 12,2 l. Nach 5 Stunden war die Hydrierung beendet. Die Gesamtaufnahme betrug 14,1 l Wasserstoff.



Gearbeitet wurde zunächst bei einer Temperatur von 40–50°, dann, beim Nachlassen der Hydrierungsgeschwindigkeit bei 60–70° und später bei etwa 90°. Das Reaktionsprodukt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen und im Vakuum fraktioniert. Sdp. 136–140° bei 20 mm. Ausbeute 35 g. Der erhaltene Stoff roch charakteristisch, aber in keiner Weise mehr nach Nerolin. Die Analyse läßt auf Tetrahydronaphtolmetyläther schließen.

0,0535 g Substanz 0,1599 g CO_2 0,0416 g H_2O
$C_{11}H_{14}O$ ber. 8,64% H_2 81,48% C
gef. 8,69% H_2 81,52% C
0,0890 g Substanz 0,2667 g CO_2 0,0687 g H_2O
gef. 8,635% H_2 81,73% C

Hydrierung von ar. Tetralol nach Willstätter.

1 g ar. Tetralol, in 10 ccm Eisessig gelöst, wurde mit 0,2 g Platinmohr nach Willstätter hydriert. Es wurden in

$6^1/_2$ Stunden 572 ccm Wasserstoff aufgenommen. Nach Beendigung der Hydrierung wurde das Platin abgesogen, der Eisessig mit Sodalösung neutralisiert und das ausgeschiedene Dekalol abfiltriert. Nach einmaligem Umkristallisieren aus hochsiedendem Petroläther zeigte es einen Smp. von 104° und konnte durch Mischschmelzpunkt mit dem bekannten Dekalol 105 identifiziert werden. Ausbeute 0,7 g. Die Bildung von Kohlenwasserstoff wurde nicht beobachtet. Derselbe Versuch wurde mit 50 g Substanz wiederholt. Diese wurden in 120 ccm Eisessig gelöst und mit 5 g Platin in 24 Stunden hydriert.

Hydrierung von β-Naphtol- und Tetralolbenzoat nach Willstätter.

β-Naphtolbenzoat Smp. 108° wurde nach den Angaben von Einhorn[1]) und Holland hergestellt. 17,7 g wurden in 120 ccm Eisessig gelöst und mit 1,8 g Platinmohr zur Hydrierung angesetzt. Anstatt der berechneten 8 Mol. Wasserstoff = 9,2 l wurden nach mehrmaligem Aktivieren mit Luft und erneuter Zugabe von Platinmohr nur 7 l = ca. 6 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Das Reaktionsprodukt wurde vom Platin abfiltriert, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und durch Kochen verseift. Bei der Wasserdampfdestillation gingen Dekalin und geringe Mengen Dekalol über. Nach dem Ansäuern destillierte ölige Hexahydrobenzoesäure von charakteristischem Geruch über.

Ar. Tetralolbenzoat Smp. 96° wurde analog der Vorschrift für Naphtolbenzoat hergestellt. Zur Hydrierung wurden 17,5 g in 150 ccm Eisessig mit 2,1 g Platinmohr angesetzt. Theoretisch mußten zur Bildung von Dekalolhydrobenzoat 6 Mol. = 9,33 l Wasserstoff aufgenommen werden. Tatsächlich wurden 12,5 l = 8 Mol. Wasserstoff verbraucht. Das Hydrierungsprodukt wurde mit starker Natronlauge verseift und mit Wasserdampf destilliert. Das

[1]) A. 301, 95 (1898).

Destillationsprodukt bestand zu 80 % aus Dekalin und zu 20 % aus Dekalol, aus dem hauptsächlich cis-Dekalol 105 isoliert werden konnte. Die sauren Kolbenrückstände bestanden wieder aus Hexahydrobenzoesäure.

Phenylurethane der β-Dekalole.

1 g cis-Dekalol 105 wurde mit 0,8 ccm Phenylisocyanat und einigem ccm absoluten Aethers versetzt. Nach 24stündigem Stehen im Exsiccator schied sich das gebildete Phenylurethan krystallin aus. Es wurde aus Aethylalkohol umkristallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 134°.

0,1552 g Substanz 7,1 ccm N_2 bei 744 mm und 20°
$C_{17}H_{23}O_2N$ ber. 5,13 % N_2
gef. 5,21 % N_2

1 g cis-Dekalol 9° wurde auf analoge Weise in sein Urethan überführt. Smp. 102°. Es läßt sich am besten aus Petrolaether umkristallisieren.

3,688 mg Substanz 0,176 ccm N_2 bei 764,5 mm, 21°
ber. 5,13 % N_2
gef. 5,57 % N_2

Das aus dem trans-Dekalol 47 (seine Entstehung ist weiter unten beschrieben) erhaltene Urethan schmilzt bei 99° und läßt sich am besten aus Petrolaether umkristallisieren.

3,551 mg Substanz 0,170 ccm N_2 799 mm 18,5°
ber. 5,13 % N_2
gef. 5,52 % N_2

Das dem trans-Dekalol 75 zugehörige Urethan ist von Leroux dargestellt worden und besitzt den von ihm angegebenen Schmelzpunkt 165°.

Darstellung der Ketone.

50 g cis-Dekalol 105 werden in 150 ccm Eisessig gelöst und durch allmählige Zugabe einer gesättigten Lösung von 25 g Chromsäureanhydrid in Wasser oxydiert. Nach dem Verbrauch der Chromsäure erwärmt man das Reaktions-

gemisch noch solange auf dem Wasserbade, bis Grünfärbung eingetreten ist, uud destilliert dann mit Wasserdampf. Aus dem alkalisch gemachten Destillat wird das Dekalon ausgeäthert und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum rektifiziert. Ausbeute 40 g = 80%.

Die Darstellung von trans-Dekalon erfolgt aus reinem trans-Dekalol 75 auf analoge Weise, nur genügt wegen der größeren Löslichkeit hier die doppelte Menge Eisessig. Die Oxydation verläuft etwas langsamer als beim cis-Dekalon. Ausbeute ebenfalls 80%.

Darstellung des trans-Dekalols 75 aus technischem Dekalolgemisch.

Trans-Dekalol 75 wurde aus dem flüssigen Gemisch isomerer Dekalole erhalten, das mir die Firma J. D. Riedel A.-G. in größerer Menge zur Verfügung gestellt hatte. Das flüssige Dekalol wurde mit Chromsäure in ein Gemisch von cis- und trans-Dekalon übergeführt. Aus diesem läßt sich durch wiederholte Fraktionierung ziemlich reines trans-Keton erhalten, das in den zuerst übergehenden Fraktionen sich anreichert. Entsprechend der Dichte $d\,\frac{20}{4} = 0{,}9800$ enthält das so erhaltene Dekalon nur noch etwa 16% cis-Form ($d\,\frac{20}{4}$ für cis = 1,005, für trans = 0,975). Es wurde nach der von Hückel angegebenen Methode in alkalischer Lösung reduziert und daraus ein Dekalol erhalten, das nach der Destillation zum größten Teil krystallin wurde. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther konnte daraus das trans-Dekalol 75 rein erhalten werden. Es wurden auf diese Weise aus 120 g Keton 32 g reines trans-Dekalol 75 erhalten.

Reduktion von cis-Dekalon.

16 g reines cis-Dekalon wurden in 240 ccm absolutem Alkohol gelöst und portionsweise mit 16 g Natrium versetzt.

Nachdem alles Natrium verbraucht war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und der Alkohol mit einem Fraktionieraufsatz abdestilliert. Der Rückstand wurde ausgeäthert, getrocknet und im Vakuum destilliert. Ausbeute 10 g Dekalol vom Sdp. 135–138° bei 23 mm. Es wurde zum größten Teil fest und konnte als cis-Dekalol 105 identifiziert werden. Die beigemengten flüssigen Anteile, etwa 20% der Gesamtausbeute, wurden mit Phtalsäureanhydrid in die sauren Phtalester verwandelt, deren Aufarbeitung wie oben angegeben erfolgte. Das von den klebrigen Nebenprodukten befreite und umkristallisierte Präparat zeigte den Schmelzpunkt 153°. Es war identisch mit dem aus den Skitahydrierungen von Naphtol und Tetralol erhaltenen Phtalat 153, das durch Verseifen in Dekalol 9 überführt werden konnte. Das aus dem flüssigen Dekalol erhaltene Phenylurethan schmolz bei 100° und war mit dem Urethan vom cis-Dekalol 9 identisch. Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Reduktion von trans-Dekalon.

a) Katalytisch nach Willstätter.

10,5 g trans-Dekalon wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 0,7 g Platinmohr hydriert. Brechnet: 1,59 l Wasserstoff, gemessen: 1,65 l. Hydrierungsdauer 4 Stunden. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich aus der essigsauren Lösung das gebildete Dekalol erst ölig ab, wurde aber nach einiger Zeit fest. Die kristallisierten Anteile wurden scharf abgesogen, wobei die von der Firma Schott, Jena, gefertigten Glasfilter sehr gute Dienste leisteten. Die so getrennt erhaltenen öligen Anteile hatten einen intensiven Geruch und erstarrten nach längerem Verbleiben in einer Kältemischung zu Kristallen von nicht ganz scharfem Schmelzpunkt 36°. Das von diesem Dekalol erhaltene Urethan war nicht einheitlich und konnte in zwei Fraktionen zerlegt werden. Aus aethylalkoholischer Lösung schied sich ein

Urethan vom Smp. 165° aus, das mit dem Urethan des Dekalols 75 identisch war. Die aus den Mutterlaugen isolierten Anteile wurden weiter aus Petrolaether umkristallisiert. Man erhält so ein zweites Urethan vom Smp. 96 98° (Mischschmelzpunkt mit Urethan vom Dekalol 9, 85 – 90°).

b) Katalytisch nach Skita.

22 g trans-Dekalon wurden nach Skita hydriert und mit 1 g Platincolloid, 1 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure in 10 ccm Wasser, 140 ccm Eisessig und 10 ccm konzentrierter Salzsäure angesetzt. Die Hydrierungstemperatur betrug 40—50°. Die berechnete Wasserstoffmenge von 3,2 l wurde in 40 Minuten aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, aus dem alkalisch gemachten Destillat das Dekalol ausgeäthert und nach dem Trocknen über Pottasche im Vakuum rektifiziert. Sdp. 122° bei 15 mm. Ausbeute 20 g Dekalol. Das intensiv riechende Gemisch erstarrte z. T. krystallin. Aus ihm wurden die flüssigen Anteile durch scharfes Absaugen isoliert und in die Phtalester verwandelt. Das Estergemisch erstarrte nach 24 Stunden zum größten Teil und wurde mit 50 ccm hochs. Petroläther gründlich ausgekocht. Beim Abkühlen der petrolätherischen Lösung auf — 15° schied sich die kristalline Form der gebildeten Phtalester, die in siedendem Petroläther etwas löslich ist, restlos ab. Sie ist mit dem bekannten Phtalat 180 identisch, das dem Dekalol 75 angehört. Die ölige Form bleibt in dem stark abgekühlten Petroläther gelöst. Nach Verdampfen des größten Teiles des Petroläthers fällt mit 50%iger Natronlauge ein schwerlösliches Natriumsalz aus. Es wurde zwecks Vertreibung des beigemengten Pyridins mit hochs. Petroläther ausgekocht und abgesogen. Bei der Verseifung mit Natronlauge wird ein Dekalol erhalten, das einen scharfen Smp. von 47° besitzt. Das hieraus rein gewonnene Urethan

schmilzt bei 99° und enthielt keine Beimengungen sereoisomerer Urethane.

Darstellung der Dekalon-Oxime.

10 g cis-Dekalon werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und zu der Lösung 10 g Natriumacetat und 10 g salzsaures Hydroxylamin in 20 ccm Wasser hinzugefügt. Nach 24stündigem Stehen ist die Oxymierung beendet. Man verdünnt mit Wasser und äthert das entstandene Oxim aus. Zur Entfernung der Essigsäure wird der ätherische Auszug mit Sodalösung gut durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdampfen des Aethers wird das Oxim im Vakuum fraktioniert. Sdp. 161—165° bei 15 mm. Ausbeute 10 g. Das cis-Oxim ist ölig, während das auf analoge Weise erhaltene trans-Oxim kristallin wird. Letzteres kann nach den Augaben von Leroux aus hochs. Petroläther umkristallisiert werden und zeigt den Smp. von 76°.

Cis-Dekalylamin aus cis-Dekalonoxim.

a) Alkalische Reduktion.

30 g cis-Oxim werden in 600 ccm absolutem Alkohol gelöst und allmählich mit 60 g Natrium reduziert. Nachdem alles Natrium gelöst ist, wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und der Alkohol abdestilliert. Der wieder alkalisch gemachte Kolbenrückstand wird mit Wasserdampf destilliert, wobei das freie Amin übergeht. Es wird ausgeäthert, über Pottasche getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Sdp. 122 – 126° bei 25 mm. Ausbeute 17 g.

5 g des so erhaltenen Amins wurden in 20 ccm 50%iger Essigsäure gelöst und mit 5 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fiel die Acetylverbindung des cis-Amins erst ölig aus, erstarrte nach einiger Zeit aber kristallin. Offensichtlich lag hier ein Gemisch vor, doch gelang es durch Umkristallisieren aus Aceton nur eine Acetylverbindung vom Smp. 154° zu isolieren.

0,3481 g Substanz 0,9436 g CO_2 0,3422 g H_2O
$C_{12}H_{21}ON$ ber. 73,85% C 10,77% H_2
gef. 73,93% C 11,00% H_2
0,2685 g Substanz 17,2 ccm N_2 bei 748 mm, 18°
ber. 7,18% N_2
gef. 7,25% N_2

Dagegen gelang es, die Benzoylverbindungen in zwei Fraktionen zu zerlegen. 5 g cis-Dekalylamin wurden in 25 ccm Aether gelöst und hierzu unter Wasserkühlung und Umschwenken 5 g Benzoesäureanhydrid in 25 ccm Aether gefügt. Die gebildete Benzoylverbindung fiel sofort kristallin aus. Sie wurde aus Aethylalkohol umkristallisiert und daraus eine Verbindung vom Smp. 202° erhalten, die schuppenförmige, glänzende Kristalle bildet.

0,2057 g Substanz 9,65 ccm N_2 bei 767 mm, 19°
$C_{17}H_{23}ON$ ber. 5,45% N_2
gef. 5,53% N_2

Aus den stark eingeengten Mutterlaugen erhält man eine zweite Fraktion, die sich am besten weiter durch Umkristallisieren aus Aceton reinigen läßt, und glaswollartige Kristalle vom Smp. 218° bildet (Mischschmelzpunkt mit Benz.-Vbg. 202 unscharf 189—192°).

0,1619 g Substanz 4,7 ccm N_2 bei 754 mm, 18°
ber. 5,45% N_2
gef. 5,34% N_2

b) Katalytische Reduktion nach Skita.

13 g cis-Dekalonoxim wurden nach Skita hydriert. Ansatz: 1 g Platincolloid, 15 ccm konzentrierte Salzsäure und 70 ccm Eisessig. Die Hydrierung wurde ohne Anwendung von Heizung ausgeführt und war nach etwa 30 Minuten beendet. Das Reaktionsprodukt wurde alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Bei der Hydrierung war ein Teil des Oxims zum Keton aufgespalten worden. Infolgedessen wurde das Destillat an-

gesäuert und das Keton ausgeäthert. Aus dem wieder alkalisch gemachten Destillat wurde das Amin in der üblichen Weise aufgearbeitet. Ausbeute 7 g. Die hieraus dargestellte Acetylverbindung fiel beim Verdünnen mit Wasser gleich kristallin aus und zeigte nach einmaligem Umkristallisieren den scharfen Smp. 154°. Es war also hier, im Gegensatz zu der alkalischen Reduktion ein einheitliches Amin entstanden.

Die Benzoyl- und Acetylderivate des Dekalylamins lassen sich nach den Angaben von Skita durch Erhitzen im Bombenrohr mit konzentrierter Salzsäure verseifen. Versehentlich wurde hier bei Temperaturen von 160—190° gearbeitet, anstatt der angegebenen von 130—150°. Nach dem Öffnen des Rohres wurde die Benzoesäure abfiltriert, der Inhalt alkalisch gemacht und das freie Amin ausgeäthert. Es wurde in ätherischer Lösung direkt umgesetzt. 0,5 g der Benzoylverbindung 202 wurden mit 3 g konzentrierter Salzsäure verseift. Das erhaltene Amin lieferte die bekannte Acetylverbindung 154 ohne Verunreinigung von isomeren Beimengungen. Die Verseifung von 0,2 g der Benzoylverbindung 218 lieferte bei gleichen Bedingungen ebenfalls die reine Acetylverbindung 154. Dagegen führte die Verseifung dieser Acetylverbindung lediglich zur Benzoylverbindung 202 zurück. Es liegt hier offensichtlich eine Umlagerung vor, die jedoch aus Mangel an weiterem Material nicht mehr untersucht werden konnte.

Trans-Dekalylamin aus trans-Dekalonoxim.

a) Alkalische Reduktion.

2,7 g trans-Oxim wurden, wie beim cis-Oxim, mit Natrium und Alkohol reduziert. Das gebildete Amin wurde nicht destilliert, sondern direkt in ätherischer Lösung verarbeitet. Es wurde zur Hälfte (ca. 1 g) mit Benzoesäureanhydrid versetzt. Die sofort ausfallende Benzoylverbindung schmolz roh bei 168—170°, nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 174°.

4,105 mg Substanz 0,194 ccm N_2 bei 763 mm, 18°
$C_{17}H_{23}ON$ ber. 5,45% N_2
gef. 5,56% N_2

Die zweite Hälfte des Amins wurde mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung übergeführt. Diese war ebenfalls einheitlich, denn nach dem Ausfällen mit Wasser schmolz sie bei 166–169° und zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den von Leroux angegebenen Smp. von 173°.

b) Katalytische Reduktion nach Willstätter.

6,4 g Oxim wurden mit 30 ccm Eisessig und 0,2 g Platinmohr zur Hydrierung angesetzt und nahmen 1,73 l Wasserstoff auf (ber. 1,72 für 2 Mol.). Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abfiltrieren des Platins alkalisch gemacht und wie oben weiter behandelt. Ausbeute 3,7 g Amin. Die daraus dargestellte Acetylverbindung besaß nach 10maligem Umkristallisieren aus wäßrigem Aceton einen konstanten Schmelzpunkt von 130°.

4,126 mg Substanz 0,263 ccm N_2 bei 745 mm, 21°
$C_{12}H_{21}ON$ ber. 7,18% N_2
gef. 7,25% N_2

Ein weiteres Präparat wurde auf gleiche Weise durch Reduktion von 18 g trans-Dekolonoxim gewonnen. Das erhaltene Amin wurde insgesamt in die Benzoylverbindungen überführt. Durch Umkristallisieren aus Aethylalkohol wurde die bereits bekannte Benzoylverbindung 174° in überwiegender Menge erhalten. Aus den Mutterlaugen konnte durch Ausfällen mit Wasser eine weitere Verbindung vom Smp. 147° erhalten werden, die durch weiteres Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol den Smp. nicht mehr veränderte.

3,676 mg Substanz 0,175 ccm N_2 bei 765 mm, 19°
$C_{17}H_{28}ON$ ber. 5,45% N_2
gef. 5,60% N_2

Nach dem Verseifen im Bombenrohr bei den oben angeführten Bedingungen führte die Benzoylverbindung 174 zu der Acetylverbindung 130, und diese zu einer anderen Benzoylverbindung zurück, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol scharf bei 212° schmolz. (Mischschmelzpunkt mit der Benz.-Vbg. 218 ergab eine Depression auf 189 – 195°.) Diese Verbindung entsteht sehr wahrscheinlich auch bei der katalytischen Reduktion des trans-Dekalonoxims neben der Benzoylverbindung 174. Die beobachtete Benzoylverbindung 147 stellt also wahrscheinlich ein Gemisch aus beiden dar. Jedoch waren die erhaltenen Mengen hierbei so gering, daß eine versuchte Zerlegung in weitere Kristallfraktionen keinen Erfolg hatte. Die Acetylverbindung 173 führte nach der Verseifung zu einer Benzoylverbindung 195 – 200° (Misschmelzpunkt mit Benzoylverbindung 212 bei 204°). Es liegt also wahrscheinlich auch in der trans-Reihe eine Umwandlung der isomeren Modifikationen vor.

B.-Vbg. 212° 3,511 mg Subst. 0,170 ccm³ N_2 bei 753 mm, 19°

$C_{17}H_{23}ON$ ber. 5,45% N_2

gef. 5,61% N_2

Darstellung von trans-Oktalin aus trans-Dekalol 75.

50 g trans-Dekalol 75 wurden nach den Angaben von Leroux mit 100 g frischgeschmolzenem und pulverisiertem Kaliumbisulfat vermengt und im Ölbad in einem ½ l Kolben mit absteigendem Kühler eine Stunde auf 200° erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasserdampf destilliert und das Destillationsprodukt mit dem vorher übergegangenen Oktalin vereinigt. Der ätherische Auszug wurde mit Sodalösung durchgeschüttelt und über Pottasche getrocknet. Zur Entfernung des noch beigemengten Alkohols wurde die ätherische Lösung 24 Stunden mit Natrium stehen gelassen und das Oktalin dann zweimal über Natrium destilliert (Präparat I). Sdp. 87 – 88° bei 12 mm. Ausbeute 28 g.

Das Oktalin erstarrte in Aetherkohlensäureschnee nach kurzer Zeit krystallin und zeigte beim Auftauen den Smp. — 24°. Nach nochmaliger Destillation über Natrium änderten sich die Konstanten des trans-Oktalins nicht wesentlich (Präp. II). Ein Teil des Oktalins wurde sofort eingeschmolzen und zur Bestimmung der Verbrennungswärme verwandt. Der Rest wurde durch Hydrierung in trans-Dekalin übergeführt.

Cis-Oktalin aus cis-Dekalol 105.

Cis-Oktalin wurde analog der Herstellung von trans-Oktalin aus cis-Dekalol 105 bereitet. Ausbeute aus 50 g Alkohol, 31 g Oktalin. Dieses wurde nach dreimaligem Destillieren über Natrium nicht fest (Präparat I). Das vermutlich vorliegende Gemisch von Δ_1 und Δ_2 Oktalin sollte über die Quecksilberacetatverbindungen getrennt werden.

10 g cis-Oktalin wurden in 10 ccm Aether gelöst und mit 50 ccm einer gesättigten Quecksilberacetatlösung versetzt. Nach oftmaligem Umschütteln schied sich am Boden des Gefäßes die Anlagerungsverbindung ölig ab. Sie konnte auch nach tagelangem Stehen nicht kristallin erhalten werden und wurde mit konzentrierter Salzsäure wieder zerstört. Hierbei wurde ein intensiv riechendes Keton als Nebenprodukt erhalten, das in sein Semicarbazon verwandelt wurde. Durch seinen Smp. von 215° unterscheidet es sich von den Semicarbazonen des trans- und cis-β-Dekalons und ebenso vom α-Dekalon. Die vorliegenden Mengen gestatteten jedoch keine weiteren Untersuchungen. Das zurückgewonnene Oktalin wurde nach der Destillation über Natrium ebenfalls nicht fest. Ein Vergleichspräparat, das aus 25 g Dekalol 105 hergestellt wurde, zeigte nur unwesentliche Verschiedenheiten in seinen Konstanten mit dem ersten Präparat (Präparat II). Dieses II. Präparat wurde nochmals zwei Stunden mit der doppelten Menge Kaliumbisulfat erhitzt, um dieselben Bedingungen wie bei den Eisenlohrschen

Versuchen herzustellen. Nach der Reinigung zeigte es fast dieselben Konstanten wie das Ausgangsoktalin (Präparat III). Der Geruch des Oktalins ist terpentinartig; Korkstopfen werden, wie beim Terpentinöl gebleicht.

Oktalin	Smp	Sdp.	$d\,\frac{4}{t}$	$d\,\frac{4}{20}$	$n\,\frac{t}{D}$	$n\,\frac{20}{D}$	MD	EMD
cis-Mentzel I	–	194°	0,9167 [19°]	0,9158	1,49702 [21°]	1,4975	43,55	+0,04
cis-Mentzel II	–	194°	0,9216 [13°]	0,9146	1,49927 [13°]	1,4961	43,39	– 0,12
cis-Mentzel III	–	194°	0,9215 [15,8°]	0,9173	1,50103 [14,5°]	1,4986	43,46	– 0,05
cis-Zelinsky	–	195 -96°	0,9134 [23°]	0,9164	1,4965 [23°]	1,4974	43,57	+0,06
cis-Borsche-Lange	–		0,915 [22°]	0,917	1,4959 [22°]	1,4968	42,47	– 0,04
cis-Eisenlohr -Polenske	–	194°	–	0,9090	–	1,49417 (n_{He}^{20})	43,61 (M_{He})	+0,1
tr. Mentzel I	-24°		0,8935 [18,2°]	0,8917	1,48573 [13,5°]	1,4828	43,517	+0,006
tr. Mentzel II	-24°		0,8936 [19°]	0,8926	1,48429 [19,5°]	1,4841	43,64	+0,13
tr. Leroux	–	190 -92°	0,901 [13°]	0,8940	1,491 [?]		43,32	– 0,19
tr. Eisenlohr-Polenske	–	189°		0,9009		1,48805 (n_{He}^{20})	43,54 (M_{He})	+0,03

7 g cis-Oktalin wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und bei Abkühlung auf — 80° solange mit 10%iger Bromchloroformlösung versetzt, bis Gelbfärbung eingetreten war. Das entstandene Dibromid blieb auch nach wochenlangem Stehen ölig.

Trans-Dekalin aus trans-Oktalin.

10 g trans-Oktalin wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 0,5 g Platinmohr nach Willstätter hydriert. Statt der berechneten 1,65 l Wasserstoff wurden nach zwei Stunden 1,58 l gemessen. Nach dem Abfiltrieren des Platins wurde der Enteninhalt alkalisch gemacht, ausgeäthert und

über Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdampfen des Aethers wurde das Dekalin solange mit konzentrierter reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis bei erneuter Zugabe von Schwefelsäure diese farblos blieb. Darauf wurde das Dekalin von der Säure getrennt und über Natrium destilliert. Sdp. 185°.

Cis-Dekalin aus cis-Oktalin.

Cis-Dekalin wurde ebenfalls durch Hydrierung aus dem cis-Oktalin erhalten und auf gleiche Weise verarbeitet und gereinigt. Sdp. 193°. Wie beim trans-Dekalin wurden auch hier die Konstanten bestimmt. Sie stimmen mit den von Eisenlohr angegebenen Werten gut überein, dagegen sind in der trans-Reihe deutliche Abweichungen zu bemerken.

Dekalin	Sdp	d_4^{20}	n_D^{20}	MD	EMD
cis-Mentzel	193°	0,8952	1,48054	43,88	− 0,10
cis-Eisenlohr-Polenske	193°	0,8957	1,48107 (n_{He}^{20})	43,90 (M_{He})	− 0,08
tr.-Mentzel	185°	0,8695	1,46958	44,29	+ 0,31
tr.-Eisenlohr-Polenske	185°	0,8820	1,47442 (n_{He}^{20})	44,05 (M_{He})	+ 0,07

Lebenslauf.

Ich wurde am 28. April 1900 als Sohn des Lehrers Ludwig Mentzel zu Bremen geboren. Von 1906–1909 besuchte ich die Volksschule, von da ab das Realgymnasium zu Bremen. 1917 bestand ich die Reifeprüfung und trat darauf in das Heer ein. Ich gehörte zunächst dem Res.-Infanterie-Rgt. 75 an, später dem Res.-Infanterie-Rgt. 89. Nach meiner Entlassung aus dem Heeresdienste begann ich im Februar 1919 meine Studien an der Georg-August-Universität zu Göttingen. Ich studierte zunächst Mathematik und Naturwissenschaften und habe mich vom Winter-Semester 21/22 ab ausschließlich dem Studium der Chemie gewidmet.